

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

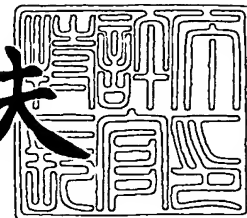
出願番号 特願2003-096009
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-096009]

出願人 日本油脂株式会社
Applicant(s):

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3009380

【書類名】 特許願

【整理番号】 P103N05056

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県西宮市池開町 9 - 2 - 4 0 4

 【氏名】 本多 加代子

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県西宮市丸橋町 4 - 2 0 - 5 0 8

 【氏名】 澤田 公平

【特許出願人】

 【識別番号】 000004341

 【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100104673

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 南條 博道

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050740

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スズ酸化物薄膜形成用塗布液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩と溶媒とを含有するスズ酸化物薄膜形成用塗布液であって、

該低融点モノカルボン酸スズ塩が、炭素数 4 ～ 10 の直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩を酸素供給性物質に接触させることにより得られる、液状の脂肪族モノカルボン酸スズ塩である、

塗布液。

【請求項 2】 前記低融点カルボン酸スズ塩の 30 重量%エタノール溶液を 30℃において 1 時間放置した場合に、該溶液が透明である、請求項 1 に記載の塗布液。

【請求項 3】 前記溶媒が、炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、およびケトン系溶媒でなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スズ酸化物薄膜形成用塗布液に関し、詳しくは種々の溶媒に対する溶解性が良好な液状の直鎖モノカルボン酸スズ塩を含有する塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】

スズ酸化物薄膜は電子デバイスの電極や光学膜など様々な分野で使用されている。このような用途に用いるスズ酸化物薄膜は、一般的に透明性が高く、かつ電気特性が均一であることが必要とされている。近年では、スズ酸化物薄膜を多用するプラズマディスプレイや液晶ディスプレイ、太陽電池などの分野においてデバイスの大型化が進行しており、それに伴い、上記性質を有しかつ大面積のスズ酸化物薄膜を形成する方法が望まれるようになった。

【0003】

上記膜特性が安定であり、かつ透明性の高い膜を得るためには、従来からイオンビーム法やスパッタ法などの真空蒸着法が用いられている。しかしながら、この手法を用いて大画面のデバイスを得るためには、より大型であってかつ精密な高真空加工の可能な装置が必要であり、該装置が非常に高価となる。さらに、高い加工エネルギーを必要とするためランニングコストが高い。加えて、膜形成工程が複雑化するため、該工程に必要とされる種々の装置を設置する必要がある、広い敷地面積を要する。このように、特に大画面かつ高性能なスズ酸化物薄膜を得るためには、上述した真空蒸着法を用いたプロセスは非効率である。そこで、これらに代わる新しいスズ酸化物薄膜の形成プロセスが望まれている。

【0004】

上記真空蒸着法に代わる方法として、基板上にスズ化合物、特にカルボン酸スズ塩を含む塗布液を付与して薄膜を形成し、これを熱分解してスズ酸化物薄膜を形成する方法が知られている。例えば、特許文献1には、カルボン酸スズ塩を含む塗布液、あるいはカルボン酸スズ塩と塩化パラジウムまたは塩化白金酸とを含む塗布液を基板上に付与して薄膜を形成し、これを焼成する方法が記載されている。特許文献2においては、カルボン酸スズ塩を含む塗布液を同様に基板上に付与した後、 $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上の強度の光照射と焼成を併用することにより酸化スズ薄膜を得る方法が記載されている。

【0005】

このように、これらの塗布による薄膜形成方法、特にカルボン酸スズ塩を含む塗布液を用いる方法は、複雑な装置や工程が不要である。そのため、この手法は簡便で安価なスズ酸化物薄膜の形成方法として様々な分野に応用されている。例えば、特許文献3においては、磁性材料の表面にカルボン酸スズ塩を塗布し、焼成することで、磁性材料をスズ酸化物薄膜で被覆している。特許文献4においては、基板表面にカルボン酸スズ塩を塗布し焼成することで基板上にスズ酸化物薄膜を形成し、その薄膜をX線用透明フィルターに使用している。さらに、上記特許文献1においては、カルボン酸スズ塩とインジウム化合物を混合した溶液を作成し、その溶液を基板表面に塗布し焼成することで、基板上にITO電極を形成している。

【0006】

上記塗布法により十分な厚みのスズ酸化物薄膜を得るためには、カルボン酸スズ塩を溶媒に高濃度に溶解し塗布液にすることが必要である。さらに、様々な基板に均一に塗布液を塗布することが必要であるため、該カルボン酸スズ塩は、各基板に良好なヌレ性を付与できる溶剤あるいは溶剤混合物に溶解することが好ましい。つまり、カルボン酸スズ塩は、様々な溶剤あるいは溶剤混合物に対して良好な溶解性を有していることが好ましい。塗布前、もしくは塗布工程において、塗布液が白濁すると、均一な塗布膜が形成されず、焼成後に得られるスズ酸化物薄膜が不均一となり白濁し、かつ十分な膜特性が得られない。

【0007】

しかしながら、一般にカルボン酸スズ塩、特に直鎖状カルボン酸スズ塩は各種有機溶媒に対する溶解性が低いため、高濃度で有機溶媒に溶解させることができない。そのため、十分な膜厚を有するスズ酸化物薄膜を形成することはできない。さらにこの直鎖状カルボン酸スズ塩は、溶解可能な溶媒が限られているため、基板に対するヌレ性の高い溶媒を選択することができない。このようなカルボン酸スズ塩を溶媒に分散させた塗布液を用いると、基板に塗布した際に均一な塗布膜を得ることができず、熱分解などの処理により最終的に得られる酸化スズ膜が不均一となり、かつ白濁し、十分な膜特性が得られない。塗布液の経時安定性も悪い。

【0008】

上記直鎖カルボン酸スズ塩ではなく、2-エチルヘキサン酸スズに代表される分岐状のカルボン酸スズ塩の一部は、室温で液状であり、溶媒に対する溶解性も高い。しかしながらこのような分岐状のカルボン酸スズ塩は脂肪鎖が嵩高く、分子同士の空隙が生じやすく十分な金属密度（スズの密度）を有していない。そのため、焼成時に塗膜が収縮しやすく、ヒビが入りやすい。さらに、膜密度が低いという欠点があり、かつ均一な膜特性が得ることが難しい。

【0009】

このように、透明性が高く十分な膜厚を有し、かつ平滑であり安定な特性を発現し、特に大面積の酸化スズ膜を得ることの可能な塗布液は得られていない。

【0010】

【特許文献1】

特開昭60-81704号公報、

【特許文献2】

特開昭60-157109号公報

【特許文献3】

特開昭57-129828号公報、

【特許文献4】

特開昭55-62400号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来課題を解決するためになされ、その目的は、透明性が高く、十分な膜厚を有し、かつ平滑であり安定な特性を発現し、特に大面積のスズ酸化物薄膜を得ることの可能な、スズ酸化物薄膜形成用塗布液を提供することにある。本発明の他の目的は、多種多様の溶媒に対する溶解性が良好な、液状のモノカルボン酸スズ塩を含むスズ酸化物薄膜形成用塗布液を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の直鎖モノカルボン酸スズ塩を含む塗布液を用いることで、上記優れた性質を有するスズ酸化物薄膜が得られることを発見し、本発明を完成するに至った。

本発明のスズ酸化物薄膜形成用塗布液は、低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩と溶媒とを含有するであって、該低融点モノカルボン酸スズ塩は、炭素数4～10の直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩を酸素供給性物質に接触させることにより得られる、液状の脂肪族モノカルボン酸スズ塩である。

【0013】

好適な実施態様においては、上記低融点カルボン酸スズ塩の30重量%エタノール溶液を30℃において1時間放置した場合に、該溶液は透明である。

【0014】

好適な実施態様においては、上記溶媒は、炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、およびケトン系溶媒でなる群から選択される少なくとも1種である。

【0015】

【発明の実施の形態】

1. 脂肪族モノカルボン酸スズ塩

本発明のスズ酸化物薄膜形成用塗布液に含有される低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩を調製するための原料に用いられる脂肪族モノカルボン酸スズ塩としては、炭素数4～10、好ましくは4～7の直鎖状モノカルボン酸のスズ塩が用いられる。このような脂肪族モノカルボン酸スズ塩は、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸のいずれのスズ塩であってもよい。飽和脂肪族モノカルボン酸のスズ塩としては、n-酪酸スズ、吉草酸スズ、n-カプロン酸スズ、n-ヘプタン酸スズ、n-オクタン酸スズ、n-ノナン酸スズ、n-デカン酸スズなどが挙げられる。不飽和脂肪族モノカルボン酸のスズ塩としては、ブテン酸スズ、ヘキセン酸スズ、オクテン酸スズ、デセン酸スズなどが挙げられる。

【0016】

上記炭素数4～10、好ましくは4～7の直鎖モノカルボン酸を用いることにより、液状のカルボン酸スズ塩が得られ、これを含む塗布液は、ガラスや樹脂の基板に塗布し、乾燥、焼成した際に十分な膜特性が得られる。

【0017】

これに対して、上記炭素数が4未満、あるいは10を超える場合は、得られる直鎖モノカルボン酸スズ塩に、後述のように酸素接触処理を行っても、処理後のカルボン酸スズ塩は、溶媒への溶解性が不良である。従って、このようなカルボン酸スズ塩をスズ酸化物薄膜の形成材料として用いた場合、溶媒に希釈した際に濁りを生じやすく、得られる酸化スズ薄膜は白濁し、かつ十分な膜強度が得られない。特に炭素数が4よりも小さいカルボン酸の塩を用いた場合には、塗布液中で該塩が凝集しやすく基板に対して十分な親和性が得られず、塗膜焼成時に基板から粉状となって剥離する。

【0018】

一方、直鎖のカルボン酸ではなく、2-エチルヘキサン酸などの分岐鎖を有するモノカルボン酸のスズ塩を用いた場合には、このカルボン酸スズ塩は脂肪鎖が嵩高いため、分子間の空隙が生じやすい。そのため、焼成時に酸化スズ膜が収縮しやすく、特に大面積で厚膜のスズ酸化物薄膜を作成する場合、焼成時に塗膜にヒビが入りやすく、均一な膜特性を有するスズ酸化物薄膜が得られない。

【0019】

上記炭素数4～10の直鎖状モノカルボン酸のスズ塩は、炭素数4～10の脂肪族モノカルボン酸またはその塩と、無機スズ化合物とを反応させることにより得られる。反応方法としては、複分解法、直接法などの当該分野で利用される方法が用いられ得る。複分解法においては、上記、炭素数4～10の脂肪族モノカルボン酸の水溶性塩（アルカリ塩、アンモニウム塩、有機アミン塩など）および水溶性の無機スズ化合物を、各々水などの水系溶媒に溶解させて、これらを混合することにより塩交換反応によりカルボン酸スズ塩が形成される。直接法においては、脂肪族モノカルボン酸と無機スズ化合物とを100～200℃の温度で直接混和することにより反応が行なわれ、これによりカルボン酸スズ塩が形成される。

【0020】

これらの方法のうち、効率良く純度の高いカルボン酸スズ塩を得るためには、複分解法を用いるのが好ましい。以下に、複分解法により脂肪族モノカルボン酸スズ塩を調製する方法を詳述する。

【0021】

例えばまず、上記脂肪族モノカルボン酸塩を、水などの水系溶媒に溶解させる。ここで、水系溶媒とは、水、または水を主成分とする溶媒であり、例えば、アルコール類を含む水などが挙げられる。水系溶媒に溶解させるためには、脂肪族モノカルボン酸の水溶性塩（例えば、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の塩、アンモニウム、有機アミンなどの塩）が用いられる。あるいは、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カルシウム水溶液、アンモニア水などのアルカリを含む水系溶媒溶液に脂肪族モノカルボン酸を直接溶解させて、該水系溶媒中で解離した脂肪族モノカルボン酸塩の形態とすることも可能である。

【 0 0 2 2 】

これとは別に、無機スズ化合物を水系溶媒に溶解させる。次いで、上記脂肪族モノカルボン酸の水溶性塩を含む溶液と無機スズ化合物を含む溶液とを混合することにより、塩交換反応が進行し、脂肪族モノカルボン酸スズ塩が形成される。

【 0 0 2 3 】

上記反応においては、脂肪族モノカルボン酸塩は、無機スズ化合物のモル数に対して過剰モルとなるように用いられる。好ましくは、無機スズ化合物 1 モルに対して、脂肪族モノカルボン酸塩が 2 ～ 5 モル、さらに好ましくは 2 ～ 3 モルの割合で用いられる。特に、2 モルを超えて 2.1 モル程度までの割合（例えば、2.05 ～ 2.10 モル）が好適である。脂肪族モノカルボン酸塩の量が 2.0 モル未満の場合は、未反応の無機スズ化合物に由来する分解物が生成し、濾過処理などの分離の必要が生じる。脂肪族モノカルボン酸塩の量が 2 モル（仕込み量としては 2.4 モル程度）を超えても、生成する脂肪族モノカルボン酸スズの量は増加することはないため、生産性が低下する。さらに、系内に存在する過剰なカルボン酸塩を除去するためにより多くの水洗回数を要するため、生成した脂肪族モノカルボン酸スズ塩がその間に分解する可能性がある。分解物が生じた場合には、濾過処理などが必要となる。

【 0 0 2 4 】

上記複分解法による反応温度は、好ましくは 60℃以下である。60℃を超える温度で反応を行うと、無機スズ化合物が分解し、濃緑色の酸化第一スズが生成して反応が進まなくなるおそれがある。

【 0 0 2 5 】

このようにして、複分解法により、水系溶媒中に脂肪族モノカルボン酸スズ塩が生成する。このスズ塩は、通常、水洗し、次いで脱水および乾燥させる。これらの工程において、水洗工程までは、上記反応時と同様に、60℃以下で行なうことが特に好ましい。これは副生成物などの不純物により、生じたスズ塩が分解するおそれがあるためである。原料として脂肪族モノカルボン酸のアルカリ金属塩、アミン塩、またはアンモニウム塩を用いると、過剰の該カルボン酸塩および反応により系内に生じるアルカリ金属塩、アミン塩、またはアンモニウム塩は、

上記水洗により容易に除去され、純度の高い脂肪族モノカルボン酸スズ塩が得られる。

【0026】

2. 低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩

上記脂肪族モノカルボン酸スズ塩に、酸素供給性物質を接触させることにより、低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩が得られる。本明細書において、酸素供給性物質と接触させることを「酸素接触処理を行なう」と表現する場合がある。上記酸素供給性物質とは、酸素、もしくは酸素を供給し得る物質である。その例としては、酸素ガス；空気などの酸素含有ガス；オゾンなどの活性酸素化合物；および過酸化水素などの過酸化物がある。酸素供給性物質との接触方法としては、該酸素供給性物質として、酸素、酸素含有ガス、またはオゾンのようなガス状物質を用い、この中に上記脂肪族モノカルボン酸スズ塩を放置する方法；該ガス状の酸素供給性物質を溶融した脂肪族カルボン酸スズ塩の中にバブリングする方法；および脂肪族モノカルボン酸スズ塩を過酸化水素水など液状の酸素供給性物質と混合する方法が挙げられる。

【0027】

上記方法のうち、酸素ガスまたは酸素含有ガスを用いて、脂肪族モノカルボン酸スズ塩の酸素接触処理を行うことが好ましく、特に純度50%以上の酸素ガスを用いることが好ましい。酸素接触処理に要する時間を考慮すると、酸素ガスを用いるのが特に好適である。酸素供給性物質と脂肪族モノカルボン酸スズ塩との接触面積が広くなるほど効率がよいため、具体的には、脂肪族モノカルボン酸スズ塩を、該化合物の融点以上の温度に加熱して融解させた後、上記酸素ガスなどをバブリングするのが好ましい。オゾンは環境への負荷が高いので、環境負荷に対する措置が必要である。過酸化水素水などの過酸化物を用いた場合には、形成された脂肪族モノカルボン酸スズ塩が分解しやすいという傾向があるため、処理後速やかに余剰の過酸化物を取り除くことが好ましい。

【0028】

このようにして処理された脂肪族モノカルボン酸スズ塩（低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩）は、処理前の脂肪族モノカルボン酸スズ塩に比較して融点が低

く（通常 20℃以上低く）、30℃において液状であり、かつ重量が増加している。この低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩はエタノール 30 重量%溶液にした場合、1 時間放置しても白濁しない。このような良好な溶媒溶解性と安定性を示すためには、重量増加率が酸素接触処理前の直鎖モノカルボン酸スズ塩のスズ原子の重量を基準として 1 重量%を超えることが好ましく、10 重量%を超えることがより好ましい。重量増加率が 1 重量%以下の場合は、液状ではなく、かつ溶媒に対する溶解性が不良である。酸素接触処理によって増加した重量は、脱気、もしくは真空乾燥などによって減少することではなく、酸素接触処理によって重量が増加する現象は不可逆である。上記直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩のスズ含有量は、熱重量測定法などの既知の分析法を用いて求めることができる。

【0029】

このようにして得られた低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩の同定は、赤外線吸収スペクトル法、核磁気共鳴スペクトル法など既知の分析法を用いて行なうことができる。赤外線吸収スペクトルを参照すると、処理前の脂肪族モノカルボン酸スズ塩が 1550 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{O}$ 二重結合由来の強いピークを示すのに対し、酸素接触処理により生成した低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩は、 1610 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{O}$ 二重結合由来の強いピークを示す。

【0030】

3. スズ酸化物薄膜形成用塗布液

本発明のスズ酸化物薄膜形成用塗布液は、上記低融点脂肪族モノカルボン酸、溶媒、さらに必要に応じて各種添加剤、他の金属有機酸塩などを含有する。低融点脂肪族モノカルボン酸の含有量は、塗布液全体の重量を基準として、5 重量%～95 重量%である。低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩の含有量は、スズ酸化物を形成すべき基板の種類、塗布方法、必要とされる膜厚などを考慮して、適宜決定される。例えば、ガラス基板にスピコートにより塗布する場合には、5 重量%～95 重量%のどの濃度の塗布液を用いても酸化スズ膜を得ることができる。濃度が高い場合には、スピコートの回転数を高くするなどの工夫が必要である。

【0031】

塗布液に含有される溶媒は特に限定されない。例えば、次の溶媒が挙げられる：エタノール等のアルコール系溶媒；トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン等の炭化水素系溶媒；クロロホルム等の含ハロゲン系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；および酢酸等のカルボン酸系溶媒。これらの溶媒は、単独で用いても混合して用いてもよい。上記カルボン酸系溶媒は、水との混合溶媒であってもよい。そのような例としては、酢酸水溶液がある。これらの中で、ハロゲンおよび窒素を含有しない溶媒が好ましい。これらの元素を含む溶媒を用いた塗布液を用いて薄膜を形成すると、得られるスズ酸化物薄膜にハロゲン化物や窒化物が含まれ、膜特性を損なうおそれがあるためである。ハロゲンおよび窒素を含有しない溶媒としては、炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、およびケトン系溶媒が挙げられる。これらの中でも、基板へのぬれ性や環境負荷の点から、エタノール等の極性の高いアルコール系溶媒を用いるのが好ましい。特にガラス基板への塗布の場合は、ガラスとの親和性が高いプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶媒とアルコール系溶媒との併用が好ましい。

【0032】

本発明の塗布液に含有され得る添加剤としては、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、粘度調整剤などがある。増粘剤としては、エチルセルロース、ニトロセルロースなどがある。消泡剤およびレベリング剤としては、アニオン型活性剤、ノニオン型活性剤、カチオン型活性剤、ポリマー系レベリング剤などがある。粘度調整剤は、焼成時の粘度を調整する目的で含有され、炭素数11以上の有機酸マグネシウムが用いられる。そのような化合物としては、ウンデカン酸マグネシウム、ドデカン酸マグネシウム、トリデカン酸マグネシウム、テトラデカン酸マグネシウム、ヘプタデカン酸マグネシウム、オクタデカン酸マグネシウムなどがある。これらの添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲、すなわち溶媒中にすべての成分が均一に溶解する範囲内において含有され得る。

【0033】

上記、他の金属有機酸塩としては、次の金属成分を含む有機酸の塩がある：2

族のマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、3族のイットリウム、ランタン系列のランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、4族のチタン、ジルコニウム、5族のバナジウム、ニオブ、6族のクロム、7族のマンガン、8族の鉄、9族のコバルト、10族のニッケル、11族の銅、銀、金、12族の亜鉛、13族のホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、14族のケイ素、ゲルマニウム、15族のアンチモン、ビスマスなど。このような金属有機酸塩としては、酢酸コバルト、酢酸亜鉛、四酢酸ケイ素、カプロン酸マグネシウムなどがある。これらは、本発明の効果を損なわない範囲で塗布液中に含有される。

【0034】

4. スズ酸化物薄膜の形成

本発明の塗布液は、所望の基板上に塗布され、焼成などの手段によりスズ酸化物薄膜とされる。

【0035】

上記基板としては、当該分野で一般的に知られている基板のいずれもが用いられ得る。例えば、ガラス基板；ポリカーボネート、エポキシ樹脂などの樹脂でなる基板などが挙げられる。特に200℃以上での焼成によりスズ酸化物薄膜を作成する場合は、ガラスが好ましく、紫外光照射により薄膜を形成する場合は、樹脂基板やフィルムを用いることが好ましい。

【0036】

本発明の塗布液を基板上に塗布するには、刷毛塗り法、浸漬法、スピナー法、スプレー法、スクリーン印刷法、ロールコーター法、インクジェット方式によるパターン形成など、当該分野で用いられるいずれの方法を用いてもよい。得られた塗膜を乾燥し、次いで、焼成するか、あるいは、紫外光を照射するなどの一般に用いられている酸化薄膜形成法により、スズ酸化物薄膜が得られる。上記複数の方法を併用することもできる。焼成を行なう場合は、通常、200℃以上の温度で焼成がなされる。塗布液中に不飽和脂肪族モノカルボン酸のスズ塩が含まれる場合には、焼成温度が低すぎると薄膜が着色することがある。そのため、例え

ば、飽和脂肪族モノカルボン酸スズ塩を含む塗布液を用いた場合と比較して、高温（例えば、300℃以上）でより長時間にわたって焼成を行うなどの注意を要する。

【0037】

【作用】

上述のように、酸素接触処理により液状の直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩が容易に得られる。このようなカルボン酸スズ塩は、各種溶媒に可溶である。そのため、この液状のカルボン酸スズ塩を含む本発明の塗布液は、透明性が高く、かつ経時的に安定である。この塗布液は、ガラス基板、樹脂基板などの各種基板に対して親和性が良好であり、任意の厚みで均一に塗布することが可能である。該カルボン酸スズ塩は直鎖状であるため、分子間の空隙が少なく、従って塗膜の焼成時に収縮しにくい。そのため、特に大面積で厚膜のスズ酸化物薄膜を作成する場合でも、ヒビが生じにくく、膜特性が均一となる。

【0038】

【実施例】

以下に本発明の塗布液について具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されない。

【0039】

A. 直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩およびこれを用いた低融点直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩の調製

（調製例1）

n-ヘプタンと無機スズ化合物とから、複分解法によりn-ヘプタン酸スズ塩を得た。これに、25℃にて30%過酸化水素水を滴下し、0.5時間攪拌することにより酸素接触処理を行なった。その結果、低融点n-ヘプタン酸スズ塩（調製物i）が得られた。使用した脂肪族モノカルボン酸スズ塩、酸素供給性物質、ならびに得られた化合物の重量増加率（%；スズ原子重量を基準）、融点および常温（30℃）における性状を表1に示す。後述の調製例2～10についても併せて表1に示す。

【0040】

(調製例 2 ～ 5)

表 1 に示す直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩を該表に示す方法（複分解法または直接法）により調製した。これを表 1 に示す酸素供給性物質と接触させることにより酸素接触処理を行なった。調製例 2、4、および 5 においては、脂肪族モノカルボン酸スズ塩を加熱溶解し、調製例 2 においては酸素ガスを、調製例 5 においては空気を、それぞれ 75℃にて 12 時間バブリングさせ、調製例 4 においては、酸素を 75℃にて 1 時間バブリングさせることにより、酸素との接触処理を行なった。調製例 3 においては、脂肪族モノカルボン酸スズ塩を、オゾン雰囲気下に 6 時間放置することによって酸素との接触処理を行なった。その結果、低融点直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩（調製物 i i ～ v）が得られた。

【0041】

(比較調製例 1)

カプロン酸と無機スズ化合物とから、複分解法によりカプロン酸スズ塩（調製物 v i）を得た。これについては、酸素接触処理を行なわなかった。

【0042】

(比較調製例 2 ～ 4)

表 1 に示す直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩を加熱溶解した。比較例 2 においては酸素を 75℃で 20 時間バブリングした。比較調製例 3 においては、酸素雰囲気下に放置し、25℃にて 20 日間、接触処理を行った。比較調製例 4 においては空気を 90℃にて 20 時間バブリングさせることにより接触処理を行なった。その結果、調製物 v i i ～ i x が得られた。

【0043】

【表 1】

| | 直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩 | 調製方法 ^{a)} | 酸素供給性物質 | 直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩処理物 | 重量増加率 (%) | 融点 (°C) | 性状 |
|---------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------|---------|----|
| 調製例 1 | n-ヘプタン酸スズ | 複分解法 | 過酸化水素 | i | 13 | -11 | 液体 |
| 調製例 2 | カブロン酸スズ | 複分解法 | 酸素 | ii | 13 | -9 | 液体 |
| 調製例 3 | n-ヘプタン酸スズ | 複分解法 | オゾン | iii | 13 | -11 | 液体 |
| 調製例 4 | n-デカン酸スズ | 直接法 | 酸素 | iv | 2 | 29 | 液体 |
| 調製例 5 | 酪酸スズ | 複分解法 | 空気 | v | 10 | -18 | 液体 |
| 比較調製例 1 | カブロン酸スズ | 複分解法 | なし | vi | — | 70 | 固体 |
| 比較調製例 2 | n-ヘプタン酸スズ | 直接法 | — ^{b)} | vii | 0 | 66 | 固体 |
| 比較調製例 3 | 酢酸スズ | 直接法 | 酸素 | viii | 0 | 188 | 固体 |
| 比較調製例 4 | ミリスチン酸スズ | 複分解法 | 空気 | ix | 10 | 51 | 固体 |

a) 直鎖モノカルボン酸スズ塩の調製方法

b) 窒素

【0044】

表 1 から明らかなように、酸素接触処理により得られた調製物 i ~ v はいずれも、処理前の化合物と比較して、スズ重量を基準とした重量増加率が 2 % 以上で

あり、融点が低下し、性状は、固体状から液状に変化した。例えば、酸素接触処理を施した調製例 2 では、酸素接触処理を施していない比較調製例 1 と比較して、重量増加が認められ、性状は固体から液状に変化した。比較調製例 2 のように酸素の代わりに窒素を接触させた場合は、重量増加は認められず、融点も変化せず、かつ固体状であった。これに対して、同様の直鎖モノカルボン酸スズに酸素接触処理を施した調製例 3 の場合には、重量が増加し、融点が低下し、性状は液状に変化した。

【0045】

炭素鎖の短い酢酸スズを用いた比較調製例 3 の場合は、重量が増加せず、融点は変化せず、かつ固体状であった。さらに、炭素数が 14 であるミリスチン酸スズを用いた比較調製例 4 の場合には、重量増加は認められるが、融点は十分に低くなく、固体状であった。

【0046】

B. 低融点直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩の溶剤溶解性

(実施例 1～5)

調製例 1～5 で得られた低融点直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩（調製物 i～v）の各々を表 2 に示す各種溶媒に、表 2 に示す濃度（各溶媒名の下に記載）で溶解させた。これを 30℃ にて 1 時間放置した後の状態を目視にて観察した。評価結果を表 2 に示す。表 2 において、溶液が目視により透明であった場合を○、白濁していた場合を×とした。

【0047】

(比較例 1～4)

比較調製例 1～4 で得られた調製物 vi～ix について、実施例 1～5 と同様に試験を行なった。その結果を表 2 に示す。

【0048】

【表 2】

| | 直鎖脂肪族モノカルボン酸スルホ処理物 | トルエン | | | エタノール | ヘキサン | クロロホルム | アセトン | ジエチルエーテル | ジメチルホルムアミド | 酢酸エチル | 酢酸 | 酢酸水溶液 ^{a)} | トルエン:エタノール混合溶媒 ^{b)} |
|------|--------------------|------|-----|-----|-------|------|--------|------|----------|------------|-------|----|---------------------|------------------------------|
| | | 10% | 30% | 50% | | | | | | | | | | |
| 実施例1 | i | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ii | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | iii | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | iv | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | v | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | vi | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 比較例2 | vii | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 比較例3 | viii | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 比較例4 | ix | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |

a) 酢酸:水=9:1(重量比)

b) トルエン:エタノール=3:1(重量比)

【0049】

表2から明らかなように、酸素接触処理を十分に施して得られた液状の直鎖モノカルボン酸スズ塩（実施例1～5；調製物i～v）は、いずれも非極性溶媒から極性溶媒に至るまで、様々な溶媒に可溶であった。溶液は、1時間経過後も良好な透明性を維持した。これに対して、酸素接触処理を施していない直鎖モノカルボン酸スズ塩（比較調製例1～2；調製物vi～vii）は、いずれも溶媒に対して不溶であり、溶液が白濁し、1時間後に白濁物が沈殿した。さらに、炭素数が4よりも低い酢酸を用いた直鎖モノカルボン酸スズ塩（比較調製例3；調製物viii）、または炭素数が10を超えるミリスチン酸を用いた直鎖モノカルボン酸スズ塩（比較調製例4；調製物ix）の場合も、いずれも溶媒に対して不溶であり、溶液が白濁し、1時間後には白濁物が沈殿した。

【0050】

C. スズ酸化物薄膜の調製

（実施例6）

調製例1で得られた低融点直鎖モノカルボン酸スズ塩を表3に示す溶媒で希釈して塗布液を得た。これを、スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布し、乾燥した。次いで、毎分10℃の昇温速度で500℃まで昇温し、500℃で1時間焼成することにより、スズ酸化物薄膜を得た。

【0051】

上記塗布液を基板へ塗布したときの塗膜の状態を、目視により観察した。さらに、焼成後に得られた薄膜の厚みを測定し、その表面状態を目視観察した。その結果を表3に示す。表3の「塗膜の状態」の項においては、塗膜が均一かつ平滑である場合を○、ムラが生じている場合を△、ムラが生じ、白濁している場合を×とした。上記薄膜の厚みは、株式会社ULVAC製の触針型膜厚測定器DEKTAC 3STにより測定した。表3において、膜の透明性は、目視したときに均一かつ平滑で、透明である場合を○、不均一かつ白濁している場合を×とした。後述の実施例7～12および比較例5～9の結果も併せて表3に示す。

【0052】

（実施例7～12）

調製例 2 ～ 5 で得られた低融点直鎖モノカルボン酸スズ塩 $i i \sim v$ のいずれかおよび表 3 に示す溶媒を用いて塗布液を調製し、実施例 6 と同様に評価を行なった。

【0053】

(比較例 5 ～ 9)

比較調製例 1 ～ 4 で得られた調製物 $v i \sim i x$ および 2-エチルヘキサン酸スズのいずれかおよび表 3 に示す溶媒を用いて塗布液を調製し、実施例 6 と同様に評価を行なった。

【0054】

【表 3】

| 塗布液 | モノカルボン酸スズ塩処理物 | 塗布液成分(重量%) | | | | | | 溶解性 | 塗膜の 状態 | 焼成後の 薄膜の 厚み (μm) | ひび割れ | 透明性 |
|-------|----------------------|---------------|-------|------|------|-------|---------------------|-----|-----------|--|------|-----|
| | | モノカルボン酸スズ塩処理物 | エタノール | トルエン | アセトン | 酢酸エチル | PGMEA ^{a)} | | | | | |
| 実施例6 | i | 30 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 良好 | ○ | 0.42 | なし | ○ |
| 実施例7 | ii | 10 | 70 | 0 | 0 | 0 | 20 | 良好 | ○ | 0.11 | なし | ○ |
| 実施例8 | ii | 90 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 良好 | ○ | 0.8 | なし | ○ |
| 実施例9 | iii | 90 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 良好 | ○ | 0.6 | なし | ○ |
| 実施例10 | iii | 30 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 良好 | ○ | 0.13 | なし | ○ |
| 実施例11 | iv | 30 | 15 | 55 | 0 | 0 | 0 | 良好 | ○ | 0.23 | なし | ○ |
| 実施例12 | v | 10 | 80 | 10 | 0 | 0 | 0 | 良好 | ○ | 0.17 | なし | ○ |
| 比較例5 | vi | 30 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 不良 | × | 測定不可 | 多数 | × |
| 比較例6 | vii | 30 | 50 | 0 | 20 | 0 | 0 | 不良 | × | 測定不可 | 多数 | × |
| 比較例7 | viii | 30 | 10 | 0 | 0 | 60 | 0 | 不良 | × | 測定不可 | 多数 | × |
| 比較例8 | ix | 10 | 15 | 55 | 0 | 0 | 20 | 不良 | × | 測定不可 | 多数 | × |
| 比較例9 | 2-エチル ヘキサン酸 スズ | 20 | 80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 良好 | △ | 0.27 | 多数 | × |

a): プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0055】

表3から明らかなように、液状の直鎖モノカルボン酸スズ塩を用いた場合には（実施例6～12；調製物i～v）、透明な塗布液が得られ、塗膜が形成された基板を焼成することにより、ひび割れがなく、かつ透明なスズ酸化物薄膜を得ることができた。一方、固体状の直鎖モノカルボン酸スズ塩を用いた場合には（比較例5～9；調製物vi～ix）、透明な塗布液は得られず、塗膜が形成された基板を焼成すると、得られる薄膜はひび割れが多く、または基板上から剥離してしまい、剥離していない膜も透明ではなかった。比較例9においては、2-エチルヘキサン酸スズはエタノールには溶解可能であった。しかし、塗膜をガラス基板上に塗布した後、焼成した場合は、酸化膜の収縮が生じたためヒビ割れが多数発生し、または基板上から剥離してしまい、かつ剥離していない膜についても透明が不十分ではなかった。

【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、このように、液状の直鎖脂肪族カルボン酸スズ塩を含むスズ酸化物薄膜形成用塗布液が得られる。含有される液状のカルボン酸スズ塩は、各種溶媒に高濃度で溶解可能である。そのため、透明性が高く、十分な膜厚を有し、かつ平滑であり安定な特性を発現し得るスズ酸化物薄膜を形成することが可能であり、大面積のスズ酸化物薄膜を得ることも可能である。そのため、電子デバイスの電極、光学膜、ディスプレイデバイスなど様々な分野で使用され得る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性が高く、十分な膜厚を有し、かつ平滑であり安定な特性を発現し得るスズ酸化物薄膜を形成することが可能なスズ薄膜形成用塗布液を提供すること。

【解決手段】 低融点脂肪族モノカルボン酸スズ塩と溶媒とを含有するスズ酸化物薄膜形成用塗布液であって、該低融点モノカルボン酸スズ塩が、炭素数 4 ～ 1 0 の直鎖脂肪族モノカルボン酸スズ塩を酸素供給性物質に接触させることにより得られる、液状の脂肪族モノカルボン酸スズ塩である、塗布液。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 0 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 3 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 1 月 9 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号

氏 名 日本油脂株式会社